

Методы контроля и анализа веществ

Металлургия черных металлов

Автор курса: доц. Моргунов С.О.

Кафедра электрометаллургии

Рекомендуемая литература (основная и дополнительная)

- 1. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006г. – 352с.
- 2. Золотов Ю.А., Фадеева В.И., Барбалат Ю.А., Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. М.: Выс.шк., 2004г – 412с.
- 3. Тикунова И.В., Дробницкая Н.В., Артеменко А.И. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа. М.: Изд. «Высшая школа», 2009г. – 413с.
- 4. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Выс. школа, 2007г – 444с
- 5. Хаханина Т.И., Никитина Н.Г. Аналитическая химия. М.: Издательство Юрайт, Высшее образование, 2010г – 278с.
- 6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Книга 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. М.: Высшая школа, 2008г. – 615с.
- 7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Книга 2.Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Высшая школа, 2008г. – 559с.
- 8. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы Разделения. М.: Высшая школа, 2004г. – 361с.
- 8. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Книга 2. Методы химического анализа. М.: Высшая школа, 2004г. – 503с.

История развития аналитической химии

- 14 век, Франция – отработан метод определения серебра и золота, основанный на плавлении в присутствии восстановителя и металла –растворителя (свинца).
- 17 век, Англия, - Роберт Бойль ввел термин «химический анализ». Использовал растительные экстракты (лакмус, фиалка) для определения кислотности и щелочности растворов. Определял состав осадков по форме кристалликов.
- 18 век . Открытие кислорода и водорода. (Дж. Пристли, К. Шееле, Дж. Блэк).
- Т. Бергман, провел различие между качественным и количественным анализом. Установил влияние углерода и фосфора на свойства железа.
- 19 век. А.Л. Лувуазье. Кислородная теория горения, закон сохранения веществ. Различие между элементами и соединениями.
- И.В. Рихтер – основание законов стехиометрии.
- В. Оствальд – теория химических взаимодействий. Основы электролитической диссоциации, учение о химическом равновесии.

Методы аналитической химии

- **Химический состав вещества** - совокупность компонентов, из которых состоит вещество .
- Примечание - Под компонентом понимают химический элемент, химическое соединение, радикал, изотоп, функциональную группу, группу, класс веществ, обладающих разными свойствами и т.д.

В зависимости от цели различают

качественный и **количественный анализ**.

Качественный анализ - обнаружение (идентификация) компонентов анализируемого образца — атомов, ионов, молекул.

Количественный анализ - определение масс, концентраций (содержаний) или количественных соотношений компонентов анализируемого объекта.

Методы аналитической химии

В зависимости от того, какие компоненты нужно обнаружить или определить, различают анализ **элементный**, **изотопный**, **молекулярный**, **фазовый**.

Элементный анализ служит для качественного обнаружения и количественного определения элементов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, входящих в состав пробы анализируемого вещества, без учёта видов связи в нём или структуры

Изотопный состав контролируют, например, при разработке и получении некоторых специальных сплавов для атомной промышленности.

Молекулярный анализ проводят большей частью при газовом анализе или определении органических веществ.

Фазовый анализ, учитывающий химическое и структурное состояние элементов в пробе, проводят при определении неметаллических включений, интерметаллических и других дисперсных фаз в металлах, определении структурных составляющих в чёрных сплавах (мартенсит, аустенит), определении минералогического состава руд, концентратов, шлаков и т.д.

Методы аналитической химии

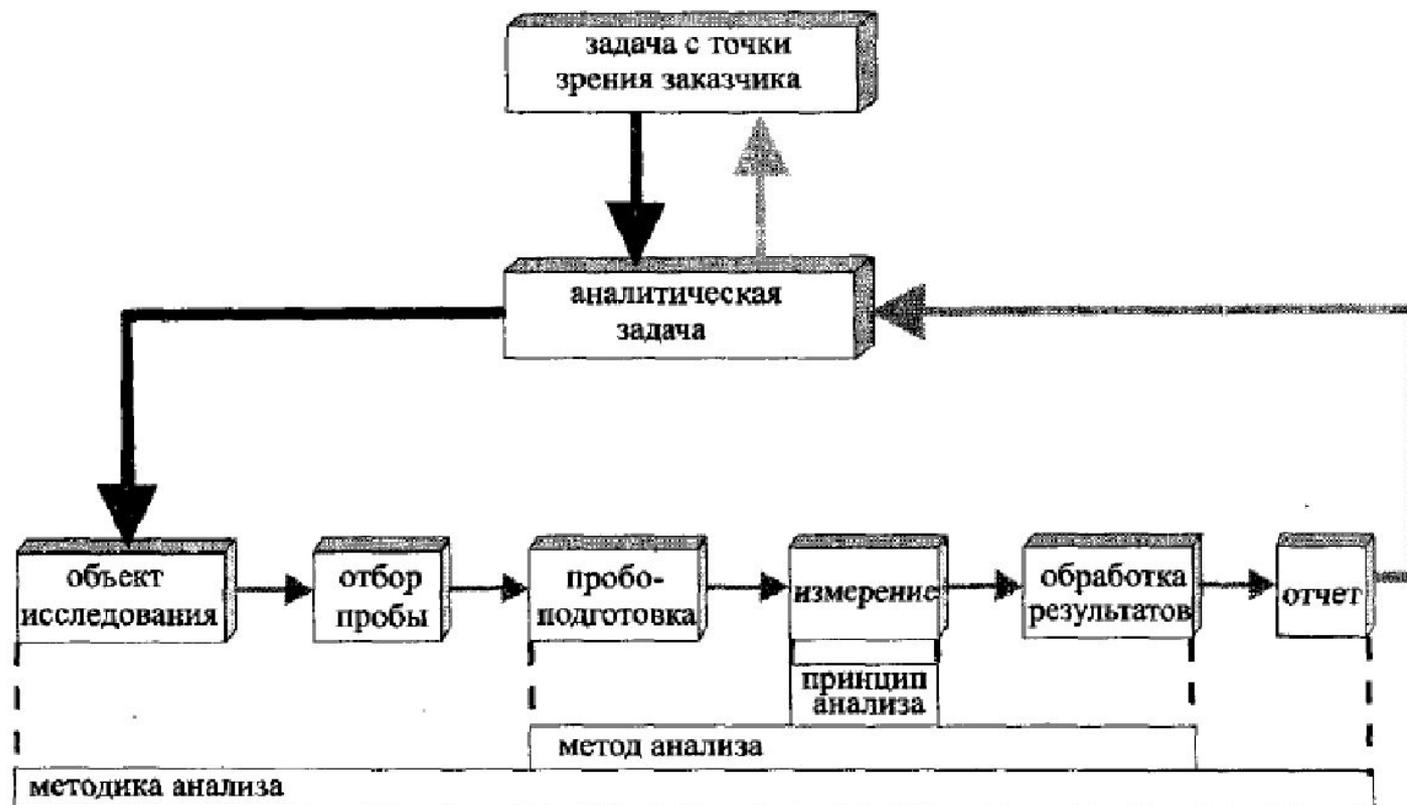
Принцип анализа вещества- физическое явление или эффект, положенный в основу метода анализа вещества .

Метод анализа вещества - способ получения информации о химическом составе вещества объекта аналитического контроля на основе одного или нескольких принципов анализа вещества

В настоящее время разработано несколько тысяч методов анализа. Наиболее общим образом их можно подразделить на *химические*, *физические* и *физико-химические*.

Методика анализа вещества -Документированная совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа вещества с установленными характеристиками погрешности или – для методик качественного анализа - установленной достоверностью.

Методы аналитической химии



Методы аналитической химии

- **Химические методы** основаны на проведении химических реакций между определяемым веществом и веществом-реагентом. Идентификация вещества в качественном анализе проводится по возможности протекания реакции с данным реагентом, а количественный анализ - по количеству вещества реагента, пошедшего на реакцию.
- **Физические методы** основаны на регистрации какого-либо физического параметра, связанного с наличием или количеством определяемого вещества в анализируемом объекте (спектральной характеристики, электродного потенциала, тока растворения и др.)
- **Физико-химические методы** являются комбинацией физических и химических методов. *Поскольку физические свойства удобнее всего измерять с помощью физических приборов, то физико-химический анализ проводят на различных приборах и называют приборным или инструментальным.*

Методы аналитической химии

- **Аналитические признаки** – свойства анализируемого вещества, или продуктов его превращения, позволяющие судить о наличии в нем тех или иных компонентов.
- **Аналитическая реакция** – химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками.

Гравиметрия

- **Гравиметрический анализ** заключается в выделении вещества в чистом виде и его взвешивании.
- Это абсолютный (безэталонный) метод.
- Аналитический сигнал – масса.

- Этапы гравиметрического анализа:
 - - Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество. Оно называется **осаждаемой формой**.
 - - Отделение осадка от надосадочной жидкости.
 - - Высушивание осадка от остатков жидкости или его термическое превращение в более подходящую форму для взвешивания – **гравиметрическую форму**.
 - - взвешивание гравиметрической формы.

Гравиметрический фактор с учетом числа молей a и b

$$F = \frac{a \text{ молекулярная масса определяемого вещества}}{b \text{ молекулярная масса гравиметрической формы}}$$

Гравиметрия

- Требования к осаждаемой форме:
- - осадок должен быть практически нерастворим. Концентрация в растворе после осаждения не более 10^{-6} М
- - осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора.
- Осадок должен содержать минимальное количество примесей

Гравиметрия

- Требования к гравиметрической форме :
- - гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.
- - соединение должно быть устойчивым.
- - значение гравиметрического фактора должно быть невелико.

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	F
Cl	AgCl	$M_{Cl}/M_{AgCl} = 0,2474$
Ba	BaSO ₄	$M_{Ba}/M_{BaSO_4} = 0,5884$
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	$M_{SO_4^{2-}}/M_{BaSO_4} = 0,4116$
S	BaSO ₄	$M_S/M_{BaSO_4} = 0,1374$
Fe	Fe ₂ O ₃	$2M_{Fe}/M_{Fe_2O_3} = 0,6994$
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	$2M_{Fe_3O_4}/3M_{Fe_2O_3} = 0,9666$
Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2M_{Mg}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0,2184$
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2M_{MgO}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0,3622$
P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	$M_{P_2O_5}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0,6378$
Ni	NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ (диметилглиоксимат никеля, Ni(Dm) ₂)	$M_{Ni}/M_{Ni(Dm)_2} = 0,2032$

Гравиметрия

- Источники загрязнения осадков
- 1. При **совместном осаждении** разных ионов (например, гидроксид железа (III) и алюминия)
- 2. При **последующем осаждении**, когда примесные ионы осаждаются спустя некоторое время на частицах определяемого осадка.
- 3. **Соосаждение** – загрязнение осадка веществами, которые при условиях осаждения должны были оставаться в растворе. Причиной этого могут быть *адсорбция* и *абсорбция*.
- **Адсорбция** зависит от общей площади поверхности осадка, концентрации загрязняющих веществ в растворе, температуры.

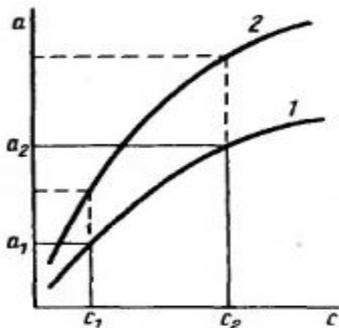


Рис. 9.6. Изотермы адсорбции при 80 °С (кривая 1) и 20 °С (кривая 2)

Гравиметрия

- **Окклюзия** – захват посторонних ионов в процессе образования осадка.
- Количество и вид загрязняющих веществ зависят от скорости формирования осадка, порядка сливания растворов. Это основной источник загрязнения осадков.
- **Образование твердых растворов** (изоморфизм) – замещение в кристаллической решетке осадка ионов определяемого элемента примесными ионами
- Например, изоморфно могут осаждаться ионы **Zn⁺², Co⁺², Cu⁺², Fe⁺², Ni⁺²**

Гравиметрия

- Примеры неорганических осадителей

Осадитель	Определяемое вещество	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
NH_3 (водн.)	Al(III), Fe(III), Sc(III), Sn(IV)	$\text{M}_n\text{O}_m \cdot x\text{H}_2\text{O}$	M_nO_m
H_2SO_4	Ba(II), Pb(II), Sr(II)	MSO_4	MSO_4
HCl	Ag(I)	AgCl	AgCl
HNO_3	Sn(IV)	$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SnO_2
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca(II), Th(IV)	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaO
		$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ThO_2
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II), Bi(III)	$\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$
BaCl ₂	SO_4^{2-}	BaSO_4	BaSO_4
$\text{MgCl}_2(\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{Cl})$	PO_4^{3-}	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Гравиметрия

- **Методы отгонки**
- В этих методах часть анализируемого объекта должна быть летучей или превращаться в летучую в процессе химической реакции.
- Прямые методы- измеряют массу летучего соединения.
- Косвенные – измеряют массу остатка (например, измерение влажности материалов)

Титриметрические методы

- Титрование – процесс прибавления небольшими порциями стандартного раствора реагента, называемого **титрантом**, к анализируемому раствору до момента, когда титрант и анализируемое вещество провзаимодействуют в эквивалентных количествах.
- *Эквивалент кислоты или основания* – условная частица вещества, высвобождающая один ион водорода или соединяется с ним.
- *Эквивалент окислителя или восстановителя* - условная частица вещества, присоединяющая или отдающая один электрон.
- Вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах
- $n_1 = n_2$
- **или $c_1 V_1 = c_2 V_2$** где c – молярная концентрация эквивалента
 V - объем раствора вещества.

Титриметрические методы

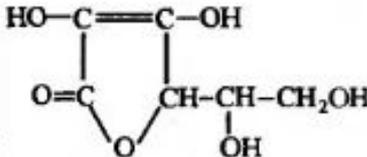
- Масса вещества определяется с учетом его молекулярной массы

$$m_2 = c_2 M V_0 \cdot 10^{-3}.$$

- Реакция заканчивается при достижении точки стехиометричности или точки эквивалентности (ТЭ)

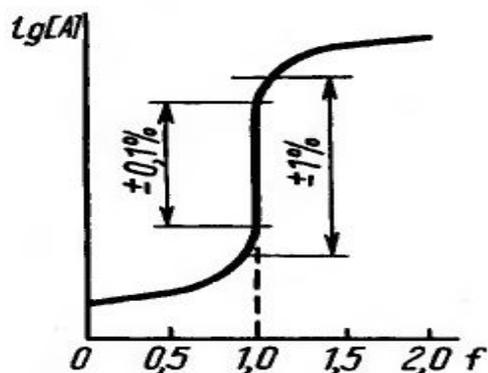
Титриметрические методы

- Классификация титриметрических методов

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
<p>Кислотно-основное $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Окислительно-восстановительное $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$</p>	<p>Ацидиметрия (H_3O^+)</p> <p>Алкалиметрия (OH^-)</p> <p>Перманганатометрия</p> <p>Иодометрия</p> <p>Дихроматометрия</p> <p>Броматометрия</p> <p>Иодатометрия</p> <p>Цериметрия</p> <p>Ванадатометрия</p> <p>Титанометрия</p> <p>Хромометрия</p> <p>Аскорбинометрия</p>	<p>HCl</p> <p>NaOH, Na_2CO_3</p> <p>KMnO_4</p> <p>I_2</p> <p>$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$</p> <p>$\text{KBrO}_3$</p> <p>$\text{KIO}_3$</p> <p>$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$</p> <p>$\text{NH}_4\text{VO}_3$</p> <p>$\text{TiCl}_3$</p> <p>$\text{CrCl}_2$</p>  <p>$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$</p> <p>ЭДТА</p> <p>AgNO_3</p> <p>$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$</p>
<p>Комплексометрическое $\text{M} + \text{L} = \text{ML}$</p> <p>Осадительное $\text{M} + \text{X} = \text{MX} \downarrow (\text{тв.})$</p>	<p>Меркуриметрия</p> <p>Комплексонометрия</p> <p>Аргентометрия</p> <p>Меркурометрия</p>	

Титриметрические методы

- Кривые титрования



По оси абсцисс обычно откладывают объем добавленного титранта V_T или степень оттитрованности f , т. е. отношение количества оттитрованного в данный момент вещества n_T к исходному количеству n_0 . Поскольку $c_T V_T = n_T$ и $n_0 = c_0 V_0 = c_T V_{TЭ}$, получаем

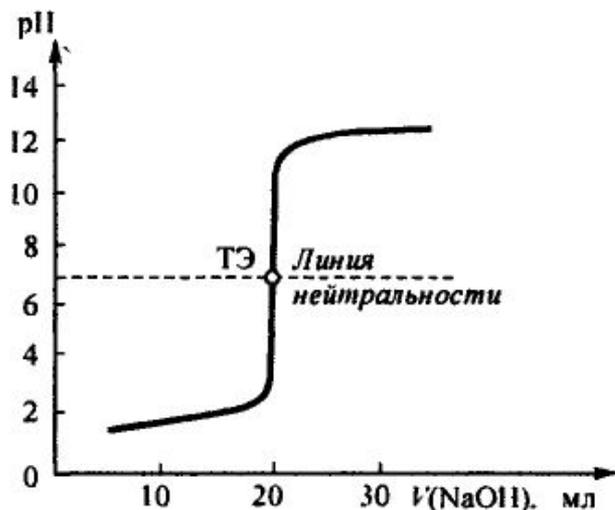
$$f = \frac{n_T}{n_0} = \frac{c_T V_T}{c_0 V_0} = \frac{c_T V_T}{c_T V_{TЭ}} = \frac{V_T}{V_{TЭ}},$$

а при $c_0 = c_T$

$$f = \frac{V_T}{V_0},$$

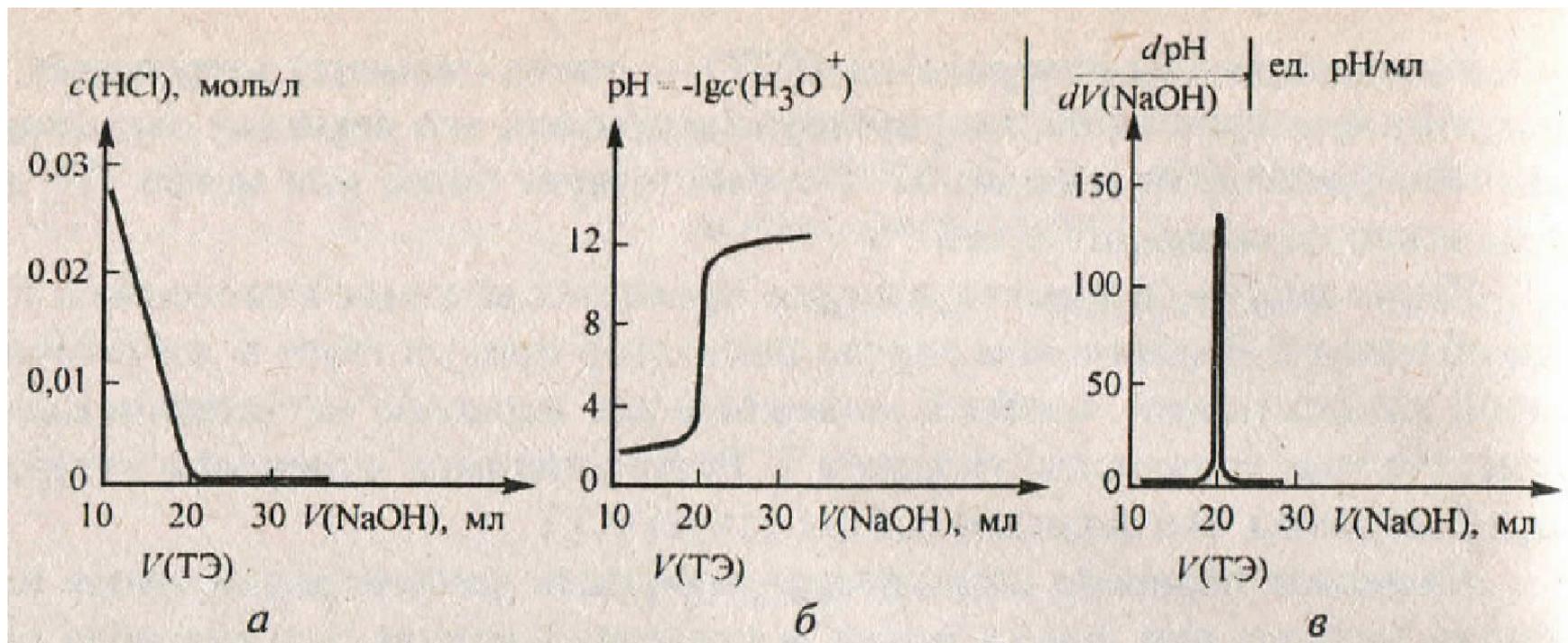
где V_T — объем титранта, добавленный к данному моменту титрования; V_0 — исходный объем титруемого вещества; $V_{TЭ}$ — объем титранта, добавленный к моменту эквивалентности; c_0 и c_T — молярные концентрации эквивалентов (или нормальные концентрации) титруемого вещества и титранта.

Степень оттитрованности иногда выражается в процентах. Очевидно, что до ТЭ $f < 1$ ($< 100\%$), за ТЭ $f > 1$ ($> 100\%$), в ТЭ $f = 1$ (100%).



Титриметрические методы

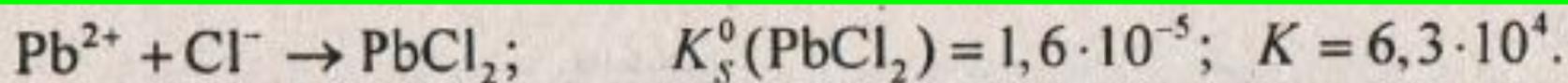
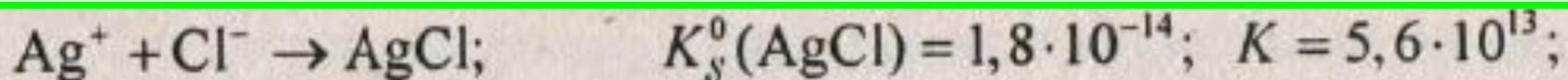
- Кривые титрования



a — линейная кривая титрования; *б* — логарифмическая кривая титрования; *в* — дифференциальная кривая титрования

Титриметрические методы

- Реакция титрования должна отвечать требованиям:
 1. Быть строго стехиометрической
 2. Протекать быстро
 3. Иметь большую константу равновесия
 4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности



- Экспериментально конец титрования определяют по изменению цвета индикатора или физико-химического свойства раствора. Эта точка называется конечной точкой титрования (КТТ)

Титриметрические методы

- Требования к стандартным веществам:
- 1. Состав соединения должен соответствовать химической формуле.
- 2. Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре.
- 3. Вещество, по возможности, должно иметь большую молекулярную массу для уменьшения погрешности взвешивания.

Титриметрические методы

- Способы выражения концентрации в титриметрическом анализе.
- **Молярная концентрация $c(A)$** — количество растворенного вещества A в молях, содержащееся в одном литре раствора

$$c(A) = \frac{n(A)}{V(A)} = \frac{m(A)}{M(A)V(A)}$$

- $n(A)$ – количество растворенного вещества A , моль
- $V(A)$ – объем раствора, л
- $m(A)$ – масса растворенного вещества A , г
- $M(A)$ – молярная масса растворенного вещества A , г/моль
- **Молярная концентрация эквивалента $c(1/z A)$** , или **нормальность** (старое название), — количество растворенного вещества A в молях, соответствующее эквиваленту A , содержащееся в одном литре раствора

$$c(1/z A) = \frac{n(1/z A)}{V(A)} = \frac{m(A)}{M(1/z A)V(A)}$$

- $1/z$ – фактор эквивалентности
- $n(1/z A)$ — количество вещества, равное эквиваленту A в растворе, моль;
- $M(1/z A)$ — молярная масса эквивалента растворенного вещества A , г/моль.

Титриметрические методы

- Способы выражения концентрации в титриметрическом анализе.
- **Титр T(A)** растворенного вещества А — это масса растворенного вещества А, содержащаяся в одном миллилитре раствора.
- Иногда обозначается $t(A)$
- $T(A) = m(A)/V(A) = c(1/zA)M(1/zA)/1000$
- **Титр раствора по определяемому веществу X**, или титриметрический фактор пересчета $t(T/X)$ – масса титруемого вещества X, взаимодействующая с одним миллилитром титранта T

$$t(t/X) = \frac{T(T)M(1/2 X)}{M(1/2 T)} = \frac{c(1/2 T)M(1/2 X)}{1000}$$

Титриметрические методы

Виды титрования:

Прямое титрование – определяемое вещество непосредственно титруется стандартным раствором.

$$\begin{aligned}n(\frac{1}{2} X) &= n(\frac{1}{2} T), \\c(\frac{1}{2} X)V(X) &= c(\frac{1}{2} T)V(T), \\c(\frac{1}{2} X) &= c(\frac{1}{2} T)V(T)/V(X), \quad T(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)/1000, \\m(X) &= c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)V_{\kappa} = T(X)V_{\kappa}',\end{aligned}$$

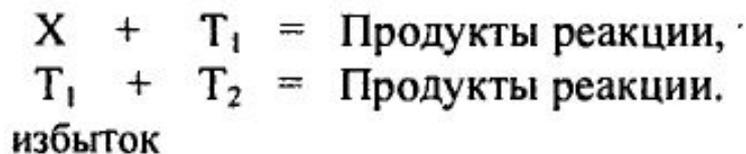
где все обозначения соответствуют принятым ранее, причем объем мерной колбы V_{κ} измеряется в литрах, а объем той же мерной колбы V_{κ}' — в миллилитрах: $V_{\kappa}' = 1000V_{\kappa}$.

Титриметрические методы

Виды титрования:

Обратное титрование – титрование непрореагировавшего вещества, которое добавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора.

Схема обратного титрования:



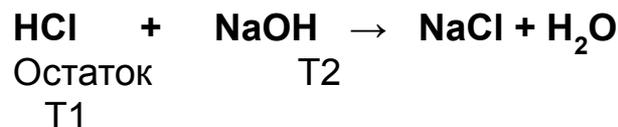
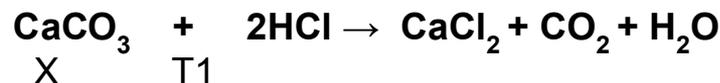
$$n(\frac{1}{2} T_1) = n(\frac{1}{2} X) + n(\frac{1}{2} T_2),$$

$$c(\frac{1}{2} T_1)V(T_1) = c(\frac{1}{2} X)V(X) + c(\frac{1}{2} T_2)V(T_2),$$

$$c(\frac{1}{2} X) = [c(\frac{1}{2} T_1)V(T_1) - c(\frac{1}{2} T_2)V(T_2)]/V(X).$$

Пример:

Определение кальция в карбонате кальция методом обратного титрования



$$n(\text{HCl}) = n(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) + n(\text{NaOH}),$$

$$n(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}),$$

$$n(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}).$$

Титриметрические методы

- Виды титрования
- **Косвенное титрование (заместительное титрование)** – титрование, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом, а определяется косвенно в ходе стехиометрической реакции с образованием вещества, которое реагирует с титрантом.



Образовавшийся заместитель В оттитровывают стандартным раствором титранта Т:



$$n(\frac{1}{2} X) = n(\frac{1}{2} B) = n(\frac{1}{2} T),$$

$$c(\frac{1}{2} X)V(X) = c(\frac{1}{2} T)V(T),$$

$$c(\frac{1}{2} X) = c(\frac{1}{2} T)V(T)/V(X), \quad T(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)/1000,$$

$$m(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)V_k = T(X)V_k',$$

Титриметрические методы

- Виды титрования
- **Пример косвенного титрования.**
- Определение нитратов
- 1) $\text{NaNO}_3 + 4\text{Zn} + 7\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + 4 \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
X B
- 2) $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$
B T D
- 3) $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

$$n(\text{NaNO}_3) = n(\text{NH}_3),$$

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NH}_3) + n(\text{NaOH}),$$

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaNO}_3) + n(\text{NaOH}),$$

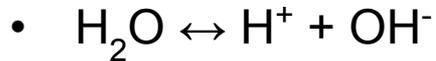
$$n(\text{NaNO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}),$$

$$c(\text{NaNO}_3)V(\text{NaNO}_3) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}),$$

$$c(\text{NaNO}_3) = [c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})]/V(\text{NaOH}).$$

Титриметрические методы

- **Кислотно-основное титрование**



- $K = [H^+] \cdot [OH^-] / [H_2O]$

- К для воды $1,8 \cdot 10^{-16}$ при 25 °С (справочная величина).

- Из-за малой степени диссоциации воды концентрацию недиссоциированной воды принимаем равной ее количеству. В 1 литре воды $1000/18 = 55,6$ моль

- $1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 \text{ моль/л} = [H^+] \cdot [OH^-]$

- $10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$

- $pH = -\lg[H^+]$

-

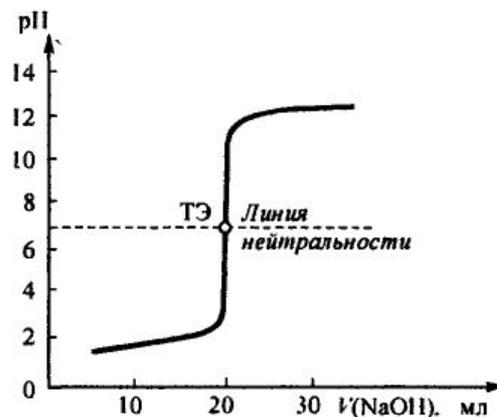
- $pOH = -\lg[OH^-]$

- $pH + pOH = 14$

- В зависимости от pH растворы делят на нейтральные, кислые и щелочные. При pH=7 раствор нейтральный, при pH<7 - кислый, при pH>7 - щелочной.

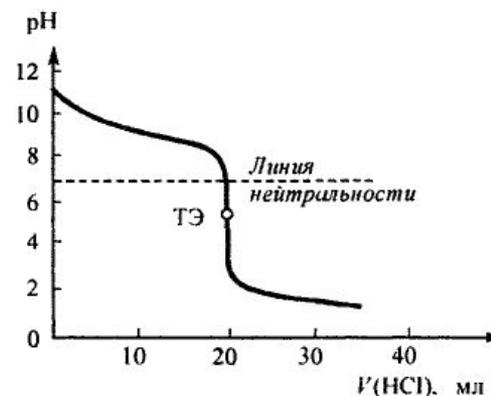
Титриметрические методы

- В водных растворах кислотно-основное титрование – это реакция нейтрализации:
- $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$
- В зависимости от титранта метод кислотно-основного титрования подразделяют на **ацидиметрию**, если титрантом является раствор кислоты, **и алкалиметрию**, если титрантом является раствор основания.
- При титровании **сильной** кислоты **сильным** основанием в точке эквивалентности среда раствора нейтральная.

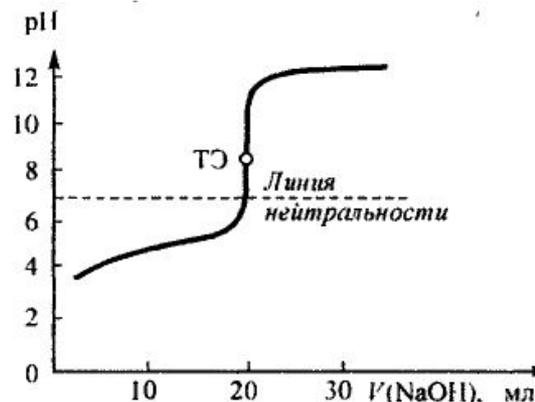
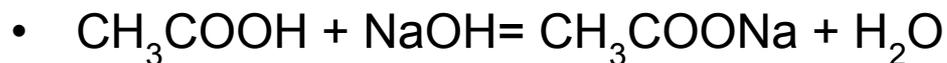


Титриметрические методы

- При титровании **слабого** основания **сильной** кислотой в ТЭ среда слабокислая.

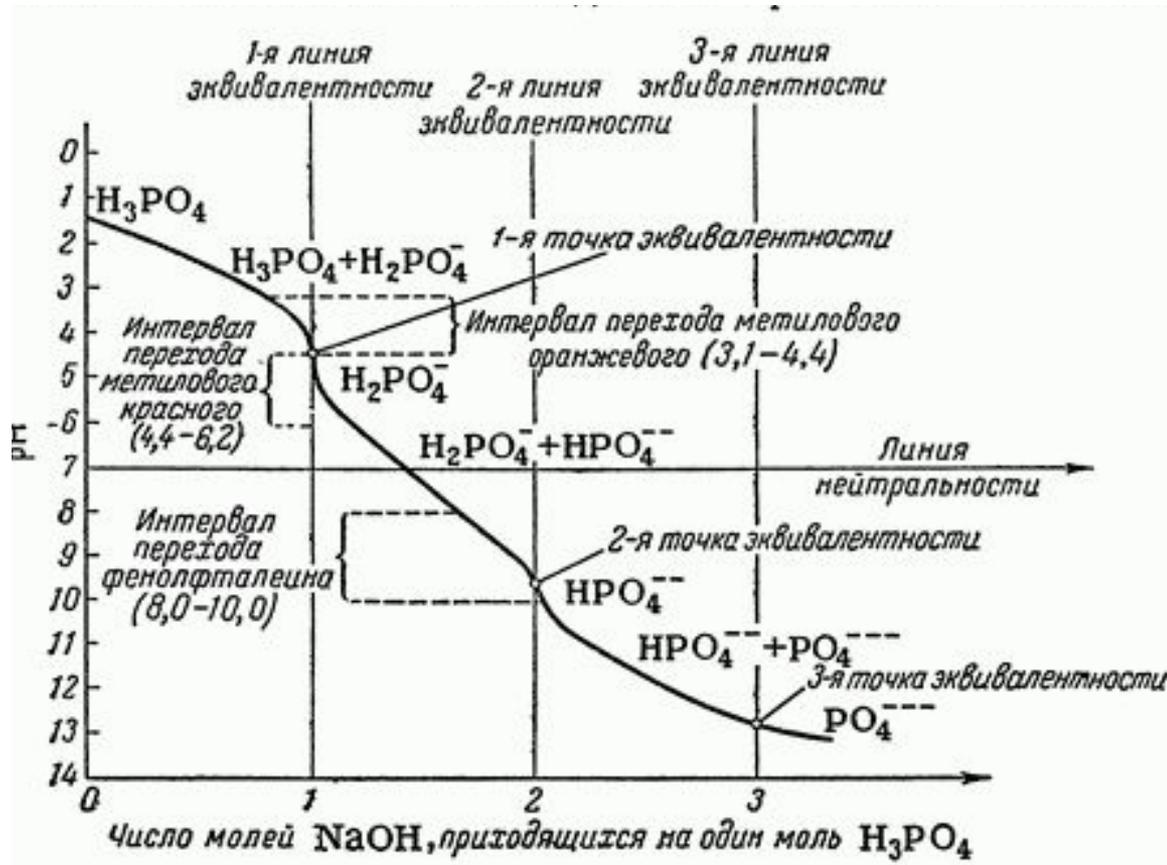


- При титровании **слабой** кислоты **сильным** основанием среда слабощелочная



Титриметрические методы

- Титрование многоосновных кислот



Константы
электролитической
диссоциации

$$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}$$

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^{-13}$$

Титриметрические методы

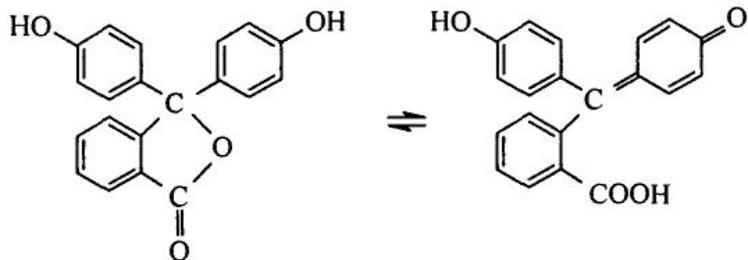
- Индикаторами называются вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от pH среды. По своей химической природе индикаторы представляют собой слабые кислоты $HInd$ или слабые основания $IndOH$, у которых молекулярная и ионная формы имеют различную окраску (**ионная теория кислотно-основных** индикаторов)
- Индикаторы кислотно-основного титрования должны отвечать требованиям.
 - 1) Окраска индикатора должна быть интенсивной и различаться в кислой и щелочной среде.
 - 2) Изменение окраски должно быть быстрым, четким и обратимым.
 - 3) Окраска индикатора должна меняться в узком интервале изменения pH раствора.
 - 4) Индикатор должен быть чувствительным и менять свою окраску в присутствии минимального избытка кислоты или щелочи.
 - 5) Индикатор должен быть стабильным, не разлагаться в водном растворе и на воздухе.

Титриметрические методы

- **Хромофорная терия кислотно-основных** индикаторов:
- наличие окраски кислотно-основных индикаторов, являющихся органическими соединениями, обусловлено присутствием в молекулах индикаторов хромофорных групп, или хромофоров.
- В роли хромофорных групп могут выступать группировки
- $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$



фенолфталеин



бесцветная форма I

красно-фиолетовая форма II

метилловый оранжевый



желтая форма I

красная форма II

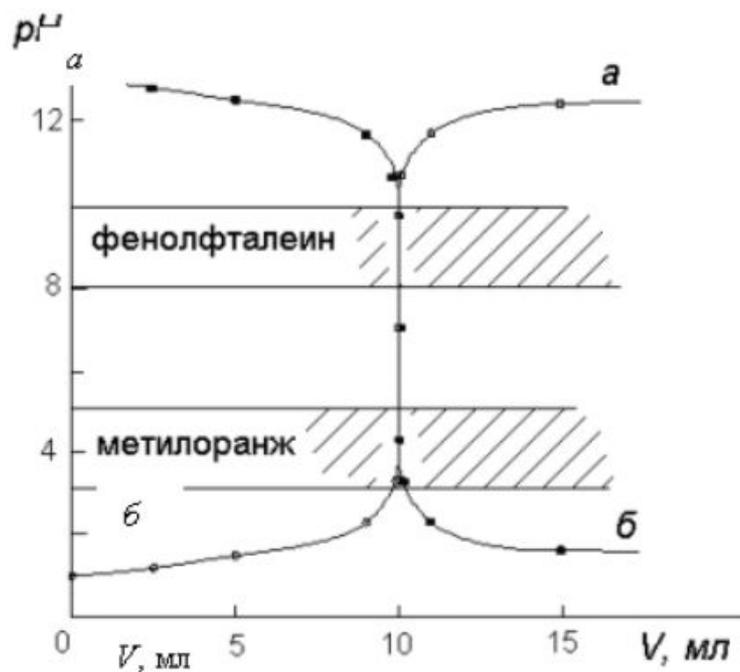
Титриметрические методы

- **ВЫБОР ИНДИКАТОРА ПО ПРОДУКТАМ РЕАКЦИИ**

-
- В случае экспрессного анализа, когда нет возможности провести титрование стандартного образца и построить кривую титрования, чтобы максимально точно подобрать индикатор, его выбирают по продуктам реакции. Это более быстрый, но менее точный способ выбора индикатора.
- $$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
-
- Продуктами данной реакции являются вода (pH = 7) и гидролизующаяся соль сильного основания и слабой кислоты, гидролиз которой идет по аниону. Следовательно, в точке эквивалентности pH > 7.
- Значит, в данном случае подойдет индикатор, интервал перехода окраски которого лежит в щелочной среде (например, фенолфталеин).

Титриметрические методы

- ВЫБОР ИНДИКАТОРА ПО КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ



Кривые титрования:

a - кривая титрования 10,0 мл 0,1 М HCl раствором 0,1 М NaOH;

б - кривая титрования 10,0 мл 0,1 М NaOH раствором 0,1 М HCl

Титриметрические методы

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Кислая среда/щелочная среда	ΔpH	pT
фенолфталеин	бесцветный/малиновый	8,0-10,0	9,0
метилоранж	красный/желтый	3,0 - 4,4	4,0
лакмус	красный/синий	5,0 - 8,0	7,0

Титрование	Точка эквивалентности	Индикатор
сильного основания сильной кислотой или наоборот	в нейтральной среде	фенолфталеин или любой другой индикатор
слабого основания сильной кислотой	в кислой среде	метилоранж
слабой кислоты сильным основанием	в щелочной среде	фенолфталеин

Титриметрические методы

Индикатор	Область перехода рН	pK_a ($I = 0$)	Изменение окраски
Метилловый фиолетовый	0—1,8	—	Желтая — фиолетовая
Тимоловый синий	1,2—2,8	1,65	Красная — желтая
Метилловый оранжевый	3,1—4,4	3,36	Красная — желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,9—5,4	4,90	Желтая — синяя
Метилловый красный	4,4—6,2	5,00	Красная — желтая
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	7,3	Желтая — синяя
Феноловый красный	6,4—8,2	8,00	Желтая — красная
Тимоловый синий	8,0—9,6	9,20	Желтая — синяя
Фенолфталеин	8,2—9,8	9,53	Бесцветная — красная
Тимолфталеин	9,3—10,5	9,6	Бесцветная — синяя
Ализариновый желтый	9,7—10,8	—	Желтая — красная

Титриметрические методы

- Комплексометрическое титрование
- Комплексометрическое титрование основано на взаимодействии ионов металлов с полиаминкарбоновыми кислотами. Наиболее часто используется двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)
- КТТ определяется как визуально, так и инструментально.
- Визуально – с применением металлоиндикаторов
-

Ион	Индикатор	pH _{тит}	Изменение окраски
Mg ²⁺	Ксиленоловый оранжевый	10	Фиолетовая — серая
	Метилтимоловый синий	11,5—12,5	Синяя — серая
	Эриохромовый черный Т	8—10	Винно-красная — синяя
Ca ²⁺	Арсеназо I	10	Фиолетовая — оранжевая
	Крезолфталексон	10—11	Пурпурная — розовая
	Мурексид	12—13	Красная — сине-фиолетовая
Cu ²⁺	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	3	Фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	5,5—6,5	Синяя — желтая
	Эриохромцианин R	10	Фиолетовая — желтая
Fe ³⁺	Ксиленоловый оранжевый	1—2	Красно-фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	2—3	Синяя — желтая
	Сульфосалициловая кислота	1,5—3	Фиолетовая — желтая
	Тайрон	2—3	Синяя — желтая

Титриметрические методы

- **Окислительно-восстановительное титрование**

• **В основе метода лежит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в процессе титрования.**

- **Способы обнаружения конца титрования**
- - исчезновение или появление окраски титранта или определяемого вещества
- - использование окислительно-восстановительных или специфических индикаторов.
- -инструментальные методы (электрических измерение потенциалов)

Титриметрические методы

• Окислительно-восстановительное титрование

Метод (титрант)	Первичное стандартное вещество	Реакция	Эквивалент	Индикатор
Перманганатометрия (KMnO ₄)	Na ₂ C ₂ O ₄	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	1/5 KMnO ₄	KMnO ₄
	K ₄ Fe(CN) ₆	$C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$	1/2 Na ₂ C ₂ O ₄	
	As ₂ O ₃	$Fe(CN)_6^{4-} - e = Fe(CN)_6^{3-}$	K ₄ Fe(CN) ₆	
	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (соль Мора)	$H_3AsO_3 - 2e + H_2O = H_2AsO_4^- + 3H^+$	1/4 As ₂ O ₃	
Иодометрия (Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O)	Fe(Fe+2HCl = FeCl ₂ + H ₂)	$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Крахмал
	I ₂	$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$	Fe	
	K ₂ Cr ₂ O ₇	$2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-}$	Na ₂ S ₂ O ₃	
	KIO ₃	$I_2 + 2e = 2I^-$	1/2 I ₂	
	KBrO ₃	$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1/6 K ₂ Cr ₂ O ₇	
	K ₃ Fe(CN) ₆	$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O (3I_2 = IO_3^-)$	1/6 KIO ₃	
Дихроматометрия (K ₂ Cr ₂ O ₇)		$BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$	1/6 KBrO ₃	Дифениламин и другие редокс-индикаторы
		$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	K ₃ Fe(CN) ₆	
Броматометрия (KBrO ₃)		$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1/6 K ₂ Cr ₂ O ₇	Метиловый оранжевый, нейтральный красный, хинолиновый желтый и др.
		$BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$	1/6 KBrO ₃	
Цериметрия (CeO ₂)		$Ce(IV) + e = Ce(III)$	Ce(IV)	Комплекс Fe(II) с 1,10-фенантролином (ферроин) и производными 1,10-фенантролина
	Na ₂ C ₂ O ₄	$C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$	1/2 Na ₂ C ₂ O ₄	
	As ₂ O ₃	$H_3AsO_3 - 2e + H_2O = H_2AsO_4^- + 3H^+$	1/4 As ₂ O ₃	